PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

05-238774

(43)Date of publication of application: 17.09.1993

(51)Int.Cl.

C03C 10/08 CO3C

3/068 H05K 1/03

(21)Application number: 04-072337

(71)Applicant:

YAMAMURA GLASS CO LTD

KYOCERA CORP

(22)Date of filing:

22.02.1992

(72)inventor:

TABLIONI TOMOYUKI KURIBAYASHI HIDEYUKI

TANAKA ATSUSHI MORIGAM! YOSHIHIRO

(54) GLASS COMPOSITION FOR LOW TEMPERATURE SINTERED BASE: PLATE AND BASE: PLATE OBTAINED THEREFROM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a glass composition for a low temp, sintered base plate low in the coefficient of thermal expansion, dielectric constant and excellent in strength, etc., by constituting this composition with a glass having a specific composition depositing the double crystal phase of mullite and cordierite by a heat treating.

CONSTITUTION: The glass having the composition of, by weight, 20-35% SiO2, 35-45% Al2O3, 5-15% B2O3, 8-20% MgO, 0-4% CaO, 0-4% BaO, 0-4% CaO+BaO, 0.5-5% ZnO, 0-2% Li2O, 0-2% NA2O, 0-2% K2O, 1-4% Li2O+Na2O+K2O, 0-3% ZrO2, 0-3% SnO2, 0.1-4% ZrO2+SnO2 and the double crystal phase depositing mainly mullite and cordierite by heat treating is prepared. The glass having preferably \cdot 45 × 10-7/° C and \cdot 1800kg/cm2 deflective strength is molded, sintered to produce the low temp. sintered base plate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3096136

[Date of registration]

04.08.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A) (11) 特許出願公開番号

特開平5-238774

(43)公開日 平成5年(1993)9月17日

(51) Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C 0 3 C 10/08

3/068

1/03 H05K

B 7011-4E

審査請求 未請求 請求項の数3

(全6頁)

(21)出顧番号

特顯平4-72337

(71)出顧人 000178826

山村硝子株式会社

(22)出願日

平成4年(1992)2月22日

兵庫県西宮市浜松原町2番21号

(71)出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地

の22

(72) 発明者 田口 智之

兵庫県西宮市浜松原町2番21号山村硝子株

式会社内

(74)代理人 弁理士 今村 元

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】低温焼成基板用ガラス組成物およびそれから得られる基板

(57)【要約】

【目的】 低熱膨張率、高強度、低誘電率等の物性を有 する低温焼成基板用のガラス組成物を得る。

【構成】 熱処理することにより、主としてムライトと コ―ジェライトの複結晶相が析出するガラス組成物であ って、SiO2、Al2O3、B2O3、MgO、Zn O、R₂O、結晶化促進剤等からなる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱処理することにより主としてムライト とコージェライトの複結晶相が析出するガラスであっ て、酸化物の重量%表示で:

 $S i O_2 : 20 \sim 35\%$ Al₂O₃:35~45% $B_2 O_3 : 5 \sim 1.5\%$ MgO : 8~20% CaO : 0~ 4% BaO : 0~ 4%

但しCaO+BaO: 0~ 4%

 $Z n O : 0. 5 \sim 5\%$ Li2O: 0~ 2% $Na_2 O : 0 \sim 2\%$ $K_2 O : 0 \sim 2\%$

但ULi2 O+Na2 O+K2 O:1~4%

(少なくとも2種必須)

 $Z r O_2 : 0 \sim 3\%$ SnO_2 : $0 \sim 3\%$ 但し $Z r O_2 + S n O_2 : 0.1 \sim 4\%$ からなる低温焼成基板用ガラス組成物。

【請求項2】 1530℃以下の温度で溶融が可能で、 ガラスの熱処理後主としてムライトとコージェライトの 複結晶相を有し、熱膨張係数が45×10゚゚゚/℃以下、 抗折強度が1800Kg/cm²以上である請求項1に 記載の低温焼成基板用ガラス組成物。

【請求項3】 請求項1および/または請求項2に記載 のガラス組成物を成形、焼成して作製される低温焼成基

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、容易に生産でき、ガラ ス熱処理後主結晶相としてムライトとコージェライトを 析出することにより優れた機械的強度、電気絶縁性、低 熱膨張率、低誘電率等を有し、主として半導体素子のパ ッケージングやアセンブリー等に最適な低温焼成多層基 板用のガラス組成物に関する。

[0002]

【従来の技術およびその課題】従来、コンピューターや ナ)が一般的であったが、近年半導体デバイスの高機能 化に伴い、半導体素子の髙集積化、髙速化、実装の髙密 度化が進み、アルミナに変わる基板材料が必要になって きた。

【0003】そこで、アルミナよりも低熱膨張率、低誘 電率を有し、かつ低温で焼成可能なガラス、結晶化ガラ ス、ガラスあるいは結晶化ガラスと耐火物フィラ―の混 合物等、Ag/Pd、Cu、Au等の導体が使用できる 種々の基板材料が提案され一部実用化されているが、要 求特性をすべて満足するものではなく、特に機械的強度 50 得られる。

についてはアルミナ基板に及ばず大きな課題になってい

【0004】上記の基板材料に対する要求特性、すなわ ち約1000℃以下の低温で焼成可能、低熱膨張率、低 誘電率、高強度、高絶縁抵抗を満足するものにムライト またはコージェライト系の結晶化ガラスがある。しかし ながら、従来のムライトまたはコージェライト系のガラ スの製造には1600℃以上の高温が必要なため、炉材 の浸食や電気溶融時に使用する電極等の消耗が激しいと 10 いう欠点があった。また、液相温度と成形温度にあまり 差がない場合には、かなり早く結晶化が進行して成形不 能になるなどの問題があり、連続生産や大量生産に適さ なかった。

【0005】また、溶融温度を下げるために一般的に知 られている融剤、例えばR2O(Rはアルカリ金属)、 B₂ O₃ 等を添加すると、熱処理後のガラスの結晶化が 抑制されて機械的強度が低下し、熱膨張係数も大きくな り、ムライト、コージェライト結晶の長所である高強 度、低熱膨張率等を保てなくなる現象が起こった。

20 [0006]

【課題を解決するための手段】本発明は上記の課題をふ まえた上で開発された低温焼成基板用ガラス組成物に関 する。すなわち、酸化物の重量%表示で:

 $S i O_2 : 20 \sim 35\%$ $Al_2 O_3 : 35 \sim 45\%$ $B_2 O_3 : 5 \sim 15\%$ $MgO : 8 \sim 20\%$: 0~ 4% CaO BaO : 0~ 4%

30 但しCaO+BaO: 0~ 4%

 $2 n O : 0.5 \sim 5\%$ Li2O: 0~ 2% $Na_{2}O : 0 \sim 2\%$: 0~ 2% K₂ O

但しLi₂ O+Na₂ O+K₂ O:1~4%

(少なくとも2種必須)

 $Z r O_2 : 0 \sim 3\%$ $SnO_2 : 0 \sim 3\%$

但 $UZrO_2 + SnO_2 : 0.1 \sim 4\%$

民生機器等に使用される基板材料はAl2O3(アルミ 40 からなり、熱処理によってムライトとコージェライトを 主とした複結晶相を析出するガラス組成物であることを 特徴とする。加えて、1530℃以下の温度で十分溶融 でき、しかもムライトとコージェライトの結晶化度を十 分高く保ち、かつ熱膨張係数を45×10⁻⁷/℃以下 に、抗折強度を1800Kg/cm²以上にすることを 特徴とする。

> 【0007】また、本発明は上記ガラス組成物を用い、 約1000℃以下の低温の焼成で作製した基板に関し、 低熱膨張率、低誘電率、高強度、高絶縁抵抗等の物性が

【0008】本発明におけるガラスはB2Oa、Mg O、ZnO、R2 O (R=Li、Na、K、少なくとも 2種必須)を必須成分として加えることにより1530 ℃以下の温度で十分溶融でき、しかも低温焼成基板用の 材料として適した特性を持つものとなった。

【0009】MgOをガラスに添加することにより、ム ライト結晶(3Al₂O₃・2SiO₂)自体の結晶化 度をほとんど下げずに、新たにコージェライト結晶(2 MgO・2A1₂O₃・5SiO₂)が析出する。コー ジェライト結晶は熱膨張係数と誘電率がムライトより低 10 故、4wt%を越えて添加すると熱膨張係数が45×1 く、抗折強度はムライトに近い物性を持っており、低温 焼成基板用の材料として適している。従って、MgOの 添加は溶融温度を下げるだけでなく、トータルとしての 結晶化度を高めるため、強度向上に寄与し、かつ熱膨張 係数、誘電率を低下させる働きがある。

【0010】また、R₂ O (R=Li、Na、K、少な くとも2種必須)成分を添加することにより、高温時に おけるガラスの電気伝導度が大きくなるため電気溶融の 適用が可能となり、クリ―ンな状態でガラスを溶融する 理後の結晶化ガラスの絶縁抵抗を低下させるが、二成分 以上を同時に添加し混合アルカリ効果を利用すると、絶 縁抵抗の低下を抑制することができる。三成分以上のア ルカリ金属酸化物を添加すると、さらに効果が著しい。

【0011】結晶化促進剤についてはSnO₂、ZrO 2 が最も効果のあることがわかった。一般的にガラス化 領域が広く溶融が容易な組成域では、結晶化度があまり 高くならないが、上記結晶化促進剤をガラス中に添加す ることにより、溶融が容易な組成域でも低温焼成基板用 のガラスとして十分な特性を持つ結晶化度の高いものが 30 して使用される。低温焼成基板の絶縁抵抗をできるだけ 得られた。

【0012】しかし、結晶化促進剤の一つであるTiO 2 を使用すると、低温焼成基板の作製時黒いしみが現れ るため使用できないことがわかった。また、P2Osは 添加することにより溶融温度を下げ、かつ結晶化促進剤 として若干の効果があるが、低温焼成基板の作製時ボイ ドが現れるため使用できない。

【0013】本発明の酸化物の限定理由は下記の通りで

析出結晶相であるムライト (3 A 12 O3・2 Si O_2) $\forall z = -i \forall z = 1$ $\forall z = 1$ Si〇₂)の構成成分であるため、20wt%未満であ るとこれらの結晶が析出しにくくなる。逆に35wt% を越えると、安定したガラス化領域に入り結晶化度が上 がらない。

【0015】A12 Oaはガラス中間酸化物であり、主 な析出結晶相であるムライトとコージェライトの構成成 分である。A 12 O₃ が 3 5 w t %未満であると結晶化

cm²に達しない。逆に45wt%を越えると、溶融温 度が高くなり失透しやすくなる。B2O3は融剤として 使用され、5wt%未満では溶融温度が高くなりすぎ る。逆に15wt%を越えると、結晶化度が下がり好ま しくない。

【0016】R´O(R´=Ca、Ba) はガラス修飾 酸化物である。R´Oを添加すると、ガラスの失透化を 防ぎガラス化領域を広げ、溶融温度を下げる働きがある が、その反面添加するに従い結晶化度が下がる。それ 0 ⁻ァ/℃より大となり、低温焼成基板に搭載するシリコ ンチップ (熱膨張係数=30×10 ⁷/℃) とのマッチ ング性の低下をきたし、強度も低下する。

【0017】MgOはコージェライト結晶の構成成分で あり、8 w t %未満ではコージェライト結晶の析出量が 少なく、トータルとしての結晶化度が上がらない。逆に 20wt%を越えると、分相領域に入り溶融時に失透し

【0018】 ZnOはB2 O3 と同様融剤として使用さ ことが可能となった。 R2 O成分は単独で用いると熱処 20 れ、 B2 O。を Z n Oで置換することにより溶融時に揮 散しやすいB2Oa量を減少させることができる。ま た、ガラス自体の化学的耐久性を向上させる働きがあ る。ZnOは0.5wt%未満ではその効果がなく、逆 に5wt%を越えると安定したガラス化領域に入り、ム ライトとコージェライトの結晶化度が上がらず、またス ピネル系の結晶が出現したりして、熱膨張係数を45× 10-7/℃以下に保てなくなる。

【0019】R₂ O (R=Li、Na、K) は融剤とし て、また電気溶融時の電気伝導度を高めるキャリヤーと 高く保つために一成分を単独で用いるのではなく、二成 分以上を同時に用いる必要がある。R2 Oは合計で1w t%未満では電気溶融時キヤリヤーとしての効果がな い。逆にLi2O、Na2O、K2Oのいずれかが2w t%を越えるか、その合計が4wt%を越えると低温焼 成基板としての絶縁抵抗が低下するばかりでなく、熱膨 張係数が大きくなりすぎる。上記の理由でR2 Oは1~ 4wt%とするが、その構成比は少なくとも2種が0. 3 w t %以上であることが好ましい。また、R₂Oを二 【0014】SiО₂ はガラス形成酸化物であり、主な 40 成分とする場合はどの二種の組合せでもよいが、混合ア ルカリ効果が最も顕著に現れるLi2OとK2Oの組合 せがさらに好ましい。R2Oを三成分添加すると更に効 果は著しい。

【0020】ZrO2、SnO2は結晶化促進剤として 使用される。 ZrO₂ とSnO₂ の合計量が0. 1wt %未満であるとその効果がなく、いずれか一方が3wt %を越えるか、もしくは合計で4wt%を越えると15 30℃以下の温度で熔融しきれず、るつぼまたは窯の底 に溶け残りを生じる。また、結晶化促進剤としての作用 度が50vol%に満たず、抗折強度が1800Kg/ 50 の他、融剤としての作用も持つF』をSnO』,2rO

5

2 と組合わせて使用してもよい。

[0021]

【発明の作用】本願組成のガラス組成物を使用することにより、主としてムライトとコージェライトの複結晶相を有する低温焼成基板が得られる。すなわち、B $_2$ O $_3$ 、M $_8$ O、Z $_1$ OO、R $_2$ O(R $_2$ C I、N $_3$ C K)等の融剤を加え、さらに、Z $_1$ O $_2$ C、S $_1$ O $_2$ 等の結晶化促進剤を加えることにより、 $_1$ S $_3$ O $_2$ C以下の温度で容易に溶融でき、約 $_1$ OO $_2$ C以下の低温で焼成が可能であり、熱膨張係数が $_4$ S $_1$ O $_2$ C以下、誘電率7以下、抗折強度 $_1$ SOOK $_2$ C cm $_2$ C以下、機縁抵抗 $_1$ O $_2$ C c m以上等の特性を持つ低温焼成基板を得ることができる。

[0022]

【実施例および比較例】常法に従い、表に示す目標組成となるように各成分原料を適宜秤量、調合してバッチを調製し、表中に示す容融温度で2~3時間容解し、溶融ガラスとする。この容融ガラスを水冷ロールでフレーク状に成形する。このガラスをボールミル等で微紛砕し、平均粒径約2~5μmのガラス微粉体とする。

【0023】基板を作製する場合には、次いでこれに有機バインダー、溶剤等を加えスラリー状にした後、ドクターブレード法でグリーンシートに成形した。これを切断、積層後大気中で200℃/hの昇温速度で850~1000℃まで上げ、この焼成温度で2時間保持し低温焼成基板を得、誘電率と絶縁抵抗を以下に示す方法で測定した。その結果を表1 (実施例) および表2 (比較例) に示す。

【0024】また、示差熱分析(DTA)、熱膨張係数、結晶相、結晶化度、抗折強度については本実施例お 30 よび比較例で得られたガラス微粉体を用いて以下に示す方法で測定した。その結果を表1 (実施例) および表2 (比較例) に示す。

【0025】①誘電率

各ガラス粉末を前述の通り基板に成形したものに電極を

6

施し、25 \mathbb{C} -60 % R H、1 M H z においてインピーダンスメーターで測定した。この値は7 以下であることが要求される。

【0026】②絶縁抵抗

各ガラス粉末を前述の通り基板に成形したものに電極を施し、25 $^{\circ}$ $^{\circ}$ 60%RH、500Vにおいて絶縁抵抗計で測定した。この値は $10^{14}\Omega$ ・cm以上であることが要求される。

【0027】③示差熱分析(DTA)

可能であり、熱膨張係数が45×10⁻⁷/℃以下、誘電 10 各ガラス粉末500mgを示差熱分析装置の試料ホルダ 率7以下、抗折強度1800Kg/cm²以上、絶縁抵 —に入れ、室温から20℃/minの昇温速度で上昇さ 抗10¹⁴Ω・cm以上等の特性を持つ低温焼成基板を得 せ、転移点、軟化点、結晶化ピーク温度を測定した。

【0028】④熱膨張係数

各ガラス粉末をペレッターで棒状に加圧成形した後、D TAで測定した結晶化ピーク温度まで200℃/hで昇温し、その温度で2時間保持し焼結したサンブルの熱膨 張係数(30~400℃の平均値、単位:10⁻⁷/℃) を測定した。

【0029】 (5) 結晶相

20 前述の②で得られたサンプルと同じ物を再び微粉体とした後、粉末X線回折により測定した。

【0030】⑥結晶化度

粉末 X 線回折のピーク強度を測定(メインピークの5~10本の合計)し、予め作成しておいた検量線をもとに計算した(vol%)。これは低温焼成基板の抗折強度と密接な関係があり、結晶化度が50vol%以上でないと1800 Kg/cm²以上の抗折強度が得られない

【0031】②抗折強度

前述の①で得られたサンプルと同じ物をJIS-R16 01に準じて加工し、3点曲げによりその強度を測定した。この値は1800Kg/cm²以上であることが要求される。

[0032]

【表1】

実施例

7

		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				⑤	6	0	0	
	No.	0	②	<u> </u>	<u> </u>	29.0	29.0	32.0	30.0	
	SiO ₂ (vt%)	29.0	30.0	25.0	35.0		35.0	43.0	38.0	
	Al 203	39.0	45.0	38.0	40.0	40.0	14.0	10.0	14.0	
	B ₂ O ₃	14.0	5.5	15.0	8.4	6.5	4.0	10.0	2.0	
	BaO	2.0	1.0	2.0	2.0	_=_	4.0	1.0		
	CaO		1.0	1.0	2.0		 +		12.0	
\vdash	MxO	11.0	10.0	12.0	10.0	20.0	11.0	8.0	2.0	
\vdash	ZnO	3.0	5.0	4.5	0.5	0.5	2.0	1.0		
\vdash	Li ₂ 0	0.3	0.7	0.5	0.7	0.7	0.7	1.3	0.5	
-	Na ₂ O	0.3	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6	1.3		
-	K20	0.4	0.7	1.0	0.7	0.7	0.7	1.4	0.5	
┝	2r02			0.5	_	2.0	3.0	0.5		
-	Sp0 ₂	1.0	0.5		0.1			0.5	1.0	
	接続温度 (で)	1510	1530	1480	1490	1500	1500	1500	1490	
-		718	732	685	690	712	714	704	711	
D		841	860	805	815	839	839	836	830	
T	A LOW	950	978	926	928	949	943	953	941	
A	結晶化ビウ温度(で)	850	310						1	
T	熱膨强係数		39	39	39	33	38	44	37	
M	(30-400℃)	37	28	35	33			1		
A			ムライト	ムライト	4511	4511	4511	ムライト	ムライト	
 	主結晶相	45-11		コージェライト	2-32341	コージェライト	コージェライト	コージェライト	コージエライト	
\perp		2-9 29 1	コカライト		38	26	45	49	44	
L	結晶化度 ムライト	45	54	43	17	29	17	10	21	
L	ナウェジェライト	20	18	17		55	B2	59	65	
	(vol%)#	65	72	80	55		1890	1840	1940	
Г	抗折強度(kg/cm²)	1950	2080	1870	1810	1800	6.5	6.5	8.5	
Г	誘定率	6.2	6.5	6.5	6.5	6.2	1014	1014<	1014<	
Г	絶縁抵抗(Ω·cm)	1014<	1014<	1014<	10144	1014<	10.7	1 10 (

[0033]

【表2】

10

_	
₹.	
å,	
8	
Ħ	
ہد	

			9			<u> </u>		_					·											ī		_	i
9	27.0	33.0	8.0	1.0	2.0	21.0	3.5	1.0	1.0	1.0	0.5	1.0	1530以上	失透	溶融不可												:
8	32.0	45.0	4.0	2.0	1.0	13.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0		1530年1	失透	宿職不可												·
- 8	38.0	34.0	14.0	2.0	ı	10.0	1.0	0.7	0.6	0.7	ı	1.0	1460	655	230	831	42	,	4941	ጉዄ%	92	13	39	1510	7.0	1014	
0	38.0	38.0	15.0	1.0	2.0	6.0	4.0	1.0	1.0	1.0	ł	1.0	1470	22.9	788	930	8	ร์	15.7		ខ	2	B	1490	7.2	101+>	
9	20.02	38.0	8.2	1.5	1.5	15.0	2.0	0.5	9.4	0.5	1.0		1530	738	8	22.6	2	5	134	アがた	.E	19	B	1710	6.4	1014	福気が高
9	31.0	35.5	13.0	1.0	1.0	11.0	1.0	0.7	0.0	0.7	3.5	1.0	1530以上	仏歌な焼	ケ				ŧ								
9	28.0	39.0	10.0	2.5	2.0	9.0	5.5	1.0		1.0	1	1.0	1475	682	787	925	ţ	4	19-41 J-52-74	スピキル	33	8	45	1570	7.5	>,101	
9	19.0	47.0	12.0	2.0	1.0	12.0	2.5	1.2	::	1.2	0.5	0.5	1600以上	溶融不可					7								
0	27.0	40.0	14.0	2.0	1	13.0	2.0	0.7	9.0	0.7	ı	1	1485	881	8	918	ę	g	47-67	ナなが	32	18	48	1670	6.9	1014	
⊚	30.0	39.0	16.0	1	2.0	10.0	ı	0.7	9.0	7.0	0.7	ı	1500	689	825	933	;	₹	交	1-525-6	x	12	47	1650	6.9	¥10I	
©	31.0	37.0	13.0	1.0	1.0	11.0	3.0	2.0		ı	1.0		1495	88	807	924	8	23	154	7-5254	38	12	84	1670	6.5	1014	
Θ	28.0	33.0	10.0	2.0	1	11.0	3.0	2.0	1.0	2.0	1	0:1	1440	662	793	914		3	4544	3-3234	83	11	\$	1540	7.8	1014	
	(wtx)												3	9	(2)	編成(で)	**	() (10-7/13)			47-67	1-327	#	(kg/cm ²)		(D.C)	
No.	SiO2	Al 203	B203	Ba0	Ca0	034	Qu2	L120	Na ₂ 0	K 20	2202	Sn0,	世界監察	転移点	软 化点	格品化デン個度(で)	熱度要係数	(36 -4 66で)	安姆提升		格唱化階はか		## (X lov)	杭桥铯度(kg/cm²	装置率	验验抵抗(Q·cm)	
	S	~	۳	==	اع	-	1~	۱_	1	1	1~	1	1		_	ن		* <	-1			!		1	1		1

フロントページの続き

(72) 発明者 栗林 秀行

兵庫県西宮市浜松原町2番21号山村硝子株

式会社内

(72) 発明者 田中 淳

鹿児島県国分市山下町1番1号京セラ株式

会社鹿児島国分工場内

(72)発明者 森上 義博

鹿児島県国分市山下町1番1号京セラ株式 会社鹿児島国分工場内